

# アルカリ超臨界水熱分解処理によるピチュメンの on-site upgrading に関する研究

著者	木下 睦
号	3
学位授与番号	2
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/37943">http://hdl.handle.net/10097/37943</a>

氏 名	きした あつし 木 下 睦
授 与 学 位	博士（環境科学）
学 位 記 番 号	環第2号
学 位 授 与 年 月 日	平成18年2月17日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	平成2年3月 東北大学大学院工学研究科資源工学専攻博士課程前期課程修了
学 位 論 文 題 目	アルカリ超臨界水熱分解処理によるビチュメンの on-site upgrading に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 榎本 兵治 東北大学教授 千田 侑 東北大学教授 山崎 伸道 東北大学教授 吉岡 敏明

## 論 文 内 容 要 旨

超重質油であるビチュメンの on-site upgrading 技術として、アルカリ超臨界水熱分解の利用を検討することと、低分子化反応および脱硫反応についての知見を得ることを目的として研究を行った。

まずビチュメンから得られる生成油の市場性の判断基準としてパイプライン輸送受け入れ基準仕様による評価を行い、今後主要な油層内採取法になると考えられる SAGD 法と組み合わせた on-site upgrading システムとしての検討を行った。次に、さらなる品質向上のため、本改質法の脱硫性能評価を行い、最後に、これらの改質反応挙動をビチュメンの構造との関連で検討し、アルカリ超臨界水熱分解反応の特徴を明らかにするため、構造が簡単な(加硫)合成高分子の反応挙動に関する知見を得て、それとの比較・検討から考察した。

まず、パイプライン輸送を可能とするためのビチュメンの低粘度化方法として、カナダにおけるオイルサンド開発において、油層内採取法である SAGD 法により地上に産出したビチュメンをアルカリ超臨界水中で水熱分解することによりパイプライン受け入れ規準を満たす流動性をもつ油に低粘度化するための検討を、小型回分式反応容器を用いた基礎的な検討と、これに基づいて開発した連続式反応装置による改質実験を行い、得られた結果に基づき SAGD 法と一体化した on-site upgrading システムとして検討した。小型回分式反応容器を用いた実験では、反応温度 430 ℃、水充填率 20 % で 1 mol/L の KOH 水溶液を用いたアルカリ超臨界水熱処理により、ビチュメンは分解し低粘度化した。超臨界水熱分解でのビチュメンの粘度低下は反応時間の増加により促進されるが、特に反応初期における粘度低下が著しく、この初期の粘度低下は温度が高いほど大きく、また水充填率が低いほど進行する傾向がみられた。低粘度化のためには、400 ℃ 以上の高温でなければ分解が困難であり、分解は比較的短時間で急速に進行し、分解の促進には反応時間の延長よりも反応温度を高くする方が効果的である。ビチュメンの低粘度化は高分子成分の分解による低分子化により得られるが、分解の特徴はランダム分解的であり、より高分子な成分の分解が相対的に速く、超臨界水熱分解でのビチュメンの低分子化の傾向として、特定の成分が突出

して増加するというのではなく、分子量分布曲線がその形を大きく変えずに低分子側にシフトする。

これらの知見を基に実プラントでの反応系において本方法の評価を行うため、実験室規模としては比較的大型の連続式反応装置を開発して連続式反応実験を行ったところ、0.1 bbl/d の処理量での横型連続式反応装置による超臨界水熱分解では、パイプライン輸送に必要な条件を十分クリアし、Arabian Medium と同等にまで軽質化された生成油が得られた。このときの生成油収率は、初期のビチューメン量に対して約 95 % であり、コークスの生成はわずかであった。水平円筒型（横型）連続処理で得られた生成油中の硫黄含有率は初期の値に対して 2/3 以下まで減少し、窒素、ニッケル、バナジウムも低減されるなど、アルカリ超臨界水熱処理により低粘度化以外にも生成油の改質が促進される。そこで反応容器を縦型に設置した連続式反応装置を用いて反応場の流れ方向を鉛直上方とし、下方へ分離沈降する重質分を排出することで、85 % の収率で軽質化された生成油が得られること、生成油にはボトム残油分が極めて少ないこと、分離した重質分もコークス化せず C 重油に近い粘性を有しており、燃料として利用できる可能性があることを明らかにした。このアルカリ超臨界水熱分解処理を on-site upgrading システムとして、今後オイルサンド開発の主流になると考えられる SAGD 法と組み合わせた場合に、エネルギー利用効率や廃水処理など SAGD 法の諸問題を改善できるシステムが構築できる可能性を示した。

次に、ビチューメンのアルカリ超臨界水熱分解による生成油中の硫黄に着目して、反応の特徴を低粘度化反応との関連から考察した。また、アルカリ超臨界水熱分解における硫黄化合物の挙動について、超臨界水熱分解により生成するベンゾチオフェン (BT) 類ジベンゾチオフェン (DBT) 類の分解性をアルカリ水熱反応実験により検討した。さらにビチューメンの反応における硫黄の挙動についてアルカリ添加の影響をより詳しく調べるために、反応時間をさらに長くした場合についてビチューメンのアルカリ超臨界水熱分解実験を行い、生成油の硫黄含有率ならびに低分子硫黄化合物の組成の変化を測定した。これらの結果からビチューメンのアルカリ超臨界水熱分解におけるビチューメン中の硫黄の挙動、ならびに BT, DBT 類の分解メカニズムについて考察し、ビチューメンの脱硫の可能性を検討した結果、ビチューメンのアルカリ超臨界水熱分解における生成油の脱硫と時間経過の関係は先に示した低粘度化と時間経過との関係と同様の傾向を示した。しかし、脱硫では初めの急激な変化に水充填率の影響がほとんどみられないのに対し、反応時間を長くした場合には水充填率が高いほど脱硫が進行するという、低粘度化とは逆の傾向がみられた。また、生成油中には、原料のビチューメンに含まれない BT, DBT 類が生成し、熱的作用のみでは分解しない温度域のアルカリ熱水中で分解し、アルカリの種類としては KOH 水溶液中での分解が最も容易であったが、ある濃度で残存率が最小となる極値を示した。また、水の超臨界状態では反応圧力の高い方が分解反応は容易に進行すること、生成物中に、水酸基をもつ化合物がみられたことなど、分解はイオン反応的に進行することが示された。これら BT, DBT 類の分解反応速度は、反応温度の上昇により急激に増加した。反応物の濃度に依存する擬一次の反応とすると、見かけの活性化エネルギーは 139~160 kJ/mol と BT と DBT あるいは NaOH と KOH で大きな相違はなく、分解が反応速度支配であることが示唆された。また、これらの値は水素化脱硫法 (HDS) の場合と大きく相違しており、反応生成物も異なることから、両者の反応機構が異なることが示されたが、BT が DBT よりも容易に分解すること、また、メチル基の有無では、メチル基を有さない硫黄化合物の方が容易に分解するなど、分解の容易さの傾向は HDS の場合と同様である。超臨界水では親油性物質は容易に溶解するので油相中の BT, DBT 類と水相中の物質との接触は容易に起こり、分解におよぼす油の共存の影響は小さいと考えられる。しかし、アルカリ濃度が増加すると分解が抑制される。これは、水溶液のイオン性が強

くなり、油相と水相の親和性が低化し、BT、DBT 類と水との接触の機会が低減するためと考えられる。ビチューメンのアルカリ超臨界水熱分解処理では、アルカリが消費され、脱硫も低粘度化と同じく迅速に進行する初期の分解反応と、その後の比較的ゆっくりとした反応とに区分される。このとき、後者においては BT、DBT 類などの低分子硫黄化合物が生成し、これらの中で生成量も多く、比較的分解しやすい BT 類が分解されることで BT 類を経由する反応が主となり脱硫が進行していると考えられる。逆に、DBT 類の生成量は多くなく、その生成量はビチューメンの構造により定まるものと考えられる。本研究で使用了したビチューメンでは、生成油中の DBT 類による硫黄含有率は 0.3 wt% 以下であった。

さらに、分子構造が単純な合成高分子のポリマーおよびそれらが硫黄により架橋されている加硫ゴムを試料としてアルカリ超臨界水熱分解実験を行い、これらの分解・脱硫挙動の類似性と相違性からビチューメンのアルカリ超臨界水熱分解における低分子化ならびに硫黄の挙動のメカニズムを検討した。ここでは、まず、未加硫ポリマーを用いて超臨界水熱分解実験を行い、その結果と、既往の研究で得られた知見とを併せて、低分子化機構について考察した。次に、低分子化の検討を行ったポリマーの中から硫黄が架橋している加硫ゴムを試料として、アルカリ超臨界水熱分解における低分子化と硫黄の挙動について検討した。これらの結果を、主鎖の分解の容易さと主鎖構造の関係および C-S 結合構造と脱硫の難易、BT、DBT の生成と C-S 結合構造の関係等についてまとめ、ビチューメンの分解挙動と構造との関係について考察した。未加硫コポリマーの超臨界水熱分解において、コポリマー内ユニットでの分解の容易さはホモポリマーの分解の容易さと同じで PS > BR > PP > PE の順序にあり、コポリマーのなかではこの順に分解が進行するものと推測される。このときの生成油中の成分から、分解は、コポリマーを構成する各主鎖ユニット骨格を保持しながら分解するものと、構成されるすべての主鎖ユニット骨格を保持しながら分解するものの分解が併発していることが考えられ、超臨界水熱分解反応では、原料の高分子構造中に存在しない化合物が分解生成物間の反応などにより生成するのを抑制し、弱い結合から順次分解が進行する、ソフトな分解が起こっていることが示唆された。加硫ゴムの超臨界水熱分解では、反応の初期に急激な脱硫反応が起こっており、脱硫による架橋の切断が低分子化を促進することが示された。また加硫ゴムの分解においてポリマーに芳香環を形成しやすい構造が存在すると芳香環の形成時に近くの硫黄を取り込んで BT 類が形成される。しかし、DBT 類は構造中に芳香環を有していないとほとんど生成されない。合成高分子の分解の特徴と比較すると、ビチューメンの水熱分解の結果は、PS ホモポリマーのようにラジカルになりやすい構造の分解で生成した多量のラジカルが主鎖へ攻撃することによって一気に進むのではなく、そのような構造が少ない、あるいは分子構造中へ分散して存在するなどにより、分子全体が徐々に低分子化していく分解であることを示している。ビチューメンからの生成油に現れた成分は、それぞれの構造が合成高分子のコポリマーの構成ユニットと同じようにビチューメン中に存在しており、これらがユニット毎に低分子化したものと推察され、低分子化をもたらす分解の基点となる結合はアルキル側鎖やヘテロ原子のような存在に影響される結合箇所、そのような箇所から、ランダム分解的に分解が進行しており、このとき 2 次反応が抑制されることでコークス化が抑制されていると推察される。加硫ゴムの分解でみられた反応初期の急激な脱硫とそれによる低分子化の促進は、ビチューメンの反応初期の低分子化と脱硫の関係に類似しており、ビチューメンの分解に脱硫反応が貢献していることが推察される。アルカリ超臨界水熱分解でビチューメンや加硫ゴムから脱離し、水溶液中にイオンとして捕捉された硫黄と有機物が再結合して、含硫黄有機化合物が生成することはないと考えられる。

# 論文審査結果の要旨

石油の確認埋蔵量の減少への懸念から、将来における石油の安定供給に対する不安が広がる気配がみられるが、不安を一掃する切り札と考えられているのがビチュメン(オイルサンド)である。

本論文は、この品質改良法として、アルカリ超臨界水熱分解法を提案し、ビチュメンの地下採収法である SAGD 法と一体化して地上設備の効率化・コンパクト化を図るための基礎研究をまとめたものであり、全 5 章で構成されている。

第 1 章は総論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第 2 章では、まず、小型のバッチ式装置を用いて、ビチュメンをパイプライン輸送が可能な程度にまで低粘度化させるための水熱反応条件を明らかにし、430℃では 5 分程度で低分子化が急速に進行し、その後は緩やかな分解になることを明らかにしている。次に、この結果から、処理能力 0.2bbl/d の連続処理装置を開発し、その生成油の品質の評価を行い、on-site upgrader として十分な性能を有することを明らかにしている。

第 3 章では、まず、アルカリ超臨界水熱分解における脱硫挙動について、第 2 章で明らかにした低分子化の傾向と類似しており、後段の緩やかな分解反応段階ではベンゾチオフェン・ジベンゾチオフェン類が生成し、それらが分解することで脱硫が進行すると考えられることを述べている。さらに、ベンゾチオフェン・ジベンゾチオフェン類を試料とした水熱分解実験を実施し、アルカリ超臨界水熱反応ではこれらの難分解性硫黄化合物も分解し、イオン反応によって分解していると考えられること、ベンゾチオフェンとジベンゾチオフェンは比較的容易に分解するが、アルキル基を有するジベンゾチオフェン類は特に難分解であること、等を明らかにし、アルカリ超臨界水熱分解法における脱硫反応の特徴について考察している。

第 4 章では、第 2 章と第 3 章で明らかになったビチュメンのアルカリ超臨界水熱分解における低分子化・脱硫現象と化合物構造との関連について考察を深めるため、構造が単純な合成高分子のポリマーとそれを硫黄で架橋した加硫ゴムのアルカリ超臨界水熱分解実験を行い、それらの低分子化と脱硫挙動の類似性・相違性から検討を行った。その結果、水熱分解は主鎖構造を生成物に反映するソフトな分解法であること、ベンゾチオフェン・ジベンゾチオフェン類はビチュメンの複式芳香族中のヘテロ環構造の分解によって生成していると考えられること、一旦脱離した硫黄は有機物と再結合しないこと、等を明らかにしている。

要するに本論文は、アルカリ超臨界水熱分解法が環境低負荷型のビチュメン改質法であることを明らかにし、その適用について、特に SAGD 法と組み合わせた on-site upgrading に関し検討した成果をまとめたものであり、環境科学の発展への寄与が認められる。

よって、本論文は博士（環境科学）の学位論文として合格と認める。